

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-018109

(43)Date of publication of application : 19.01.1996

(51)Int.Cl.

H01L 35/32  
H01L 35/14

(21)Application number : 06-143582

(71)Applicant : SEIKO INSTR INC

(22)Date of filing : 24.06.1994

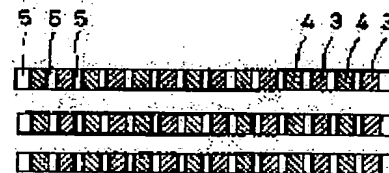
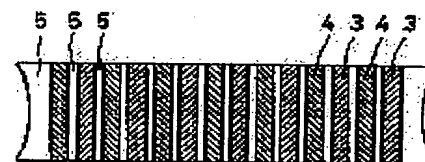
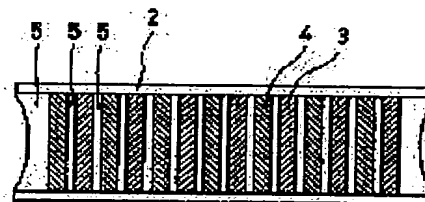
(72)Inventor : KISHI MATSUO  
ATAKA TATSUAKI  
KUWABARA SEIJI  
OKANO HIROSHI  
NEMOTO HIROHIKO

## (54) THERMOIONIC ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve performance of a thermoionic element in a compact and thin configuration by embedding a part or the entire of a columnar thermoionic semiconductor material into insulating material such as resin, ceramics and glass.

**CONSTITUTION:** A plate-shaped or rod-shaped P-type semiconductor material 3 and an N-type thermoionic semiconductor material 4 are cut into a plurality of columnar shapes with a cutting device. Then, the columnar P-type thermoionic semiconductor material 3 and the N-type thermoionic semiconductor material 4 are made to face. A part of or the entire part of the gap is filled with an insulating material 5 such as resin, ceramics and glass, and the parts are fixed. Then the surfaces of the columnar thermoionic semiconductor material 3 and the N-type thermoionic semiconductor material 4 are exposed. Finally, the P-type thermoionic semiconductor material 3 and the N-type thermoionic semiconductor material 4, which are exposed on the surface, are connected with the conductive material such as metal. Thus, the P-N junction is formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.11.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.06.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-18109

(43) 公開日 平成8年(1996)1月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 35/32

35/14

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-143582

(22) 出願日 平成6年(1994)6月24日

(71) 出願人 000002325

セイコー電子工業株式会社

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(72) 発明者 岸 松雄

東京都江東区亀戸6丁目31番1号 セイコ  
ー電子工業株式会社内

(72) 発明者 安宅 龍明

東京都江東区亀戸6丁目31番1号 セイコ  
ー電子工業株式会社内

(72) 発明者 桑原 誠治

東京都江東区亀戸6丁目31番1号 セイコ  
ー電子工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 林 敬之助 (外1名)

最終頁に続く

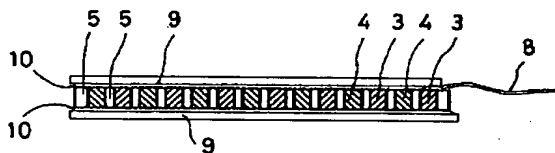
(54) 【発明の名称】 熱電素子とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は優れた性能および信頼性を有する熱電素子とその製造法に関するものである。

【構成】 柱状のP型熱電半導体材料3及びN型熱電半導体材料4の一部または全体が樹脂、セラミックス、ガラス等の絶縁性の物質5に埋め込まれる構造の熱電素子を作製するための方法を提供する。この製造方法によれば、素子の小型化、薄型化が可能で単位面積当たりの素子数を多くできる。

【効果】 本発明によれば耐久性や機械的強度が低いBi-Te系をはじめとする熱電半導体材料からなる熱電素子の信頼性を高めることができる。特に、腐食に対する信頼性が高まるので冷却素子として使用する場合には結露と電解による腐食に対して強い熱電素子を提供することができる。また、本発明の熱電素子の製造方法によれば、小型、薄型、素子数の高密度化などが達成できるので、体温と外気との温度差程度でも、腕時計のような小型の携帯電子機器の電源としても使用できる。



8 入出力用リード線  
9 アルミナ基板  
10 エポキシ系接着剤

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一対の柱状のP型熱電半導体材料とN型熱電半導体材料からなる熱電素子において、これらの柱状の熱電半導体材料の一部または全体が樹脂、セラミックス、ガラス等の絶縁性の物質に埋め込まれていることを特徴とする熱電素子。

【請求項2】 板状あるいは棒状のP型熱電半導体材料およびN型熱電半導体材料を切断装置により複数の柱状に切断する工程と、この柱状のP型熱電半導体材料とN型熱電半導体材料を向かい合わせ、柱状部を互い違いに噛み合わせ、樹脂、セラミックス、ガラス等の絶縁性材料で隙間の一部または全体を充填し、固定する工程と、この柱状熱電半導体材料が埋め込まれているものを切断または研磨することによりP型熱電半導体材料とN型熱電半導体材料の表面が現れるようにする工程と、これらの表面に現れたP型熱電半導体材料とN型熱電半導体材料を金属等の導電性材料により接続することによりPN接合とを形成する工程とを含むことを特徴とする熱電素子の製造方法。

【請求項3】 請求項2記載の熱電素子の製造方法において、P型熱電半導体材料とN型熱電半導体材料の柱状に切断する工程で、切断が被切断物である板状あるいは棒状の熱電半導体材料を完全に切り放さずに行われることを特徴とする熱電素子の製造方法。

【請求項4】 請求項2記載の熱電素子の製造方法において、P型熱電半導体材料とN型熱電半導体材料を柱状に切断する工程で、切断時に被切断物である板状または棒状の熱電半導体材料がワックス、接着剤、樹脂、はんだ等により板状の構造体に固定されていることを特徴とする熱電素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は温度差により発電ができる、あるいは電流を流すことにより冷却・発熱を行うことができる熱電素子とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 熱電素子はP型熱電半導体材料とN型熱電半導体材料を金属等の電気導電性の材料を介して接合することにより作られるPN接合対を形成することにより作製される。この熱電素子は接合対間に温度差を与えることによりゼーベック効果に基づく起電力を発生することから発電装置として、また、接合部に電流を流すことにより接合部の一方で冷却、他方で発熱が起こるいわゆるペルチェ効果を利用した冷却装置や精密温度制御装置などとしての用途がある。

【0003】 熱電素子は複数の素子が直列に繋がれた熱電モジュールとして用いられる。この熱電モジュールの構造は数百 $\mu\text{m}$ から数mm角のP型及びN型熱電半導体材料が二枚のアルミナや窒化アルミニウムなどの電気

絶縁性の基板で挟み込まれており、P型熱電半導体材料とN型熱電半導体材料が基板上で金属等の電気導電性の物質により接合されると同時に、複数の接合が二枚の基板で直列に繋がれている。

【0004】 一般に、このような複数対の熱電素子が直列に配列されている熱電モジュールを作製する方法として、熱電半導体材料を温度差を保つための厚さを有する板状に切断した後、はんだ付けをするために両面にニッケルめっき等の表面処理を施した後、所望とする大きさのチップに切断する。つぎに予め、接合用のはんだが配線パターンとして印刷されている2枚のアルミナ等の絶縁性基板に治具等を用いて配列し、挟み込んだ後、加熱によるはんだ付けにより接合する方法がとられていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、熱電半導体材料はBi-Te系材料等をはじめとして非常に脆く加工性の悪い材料である。また、一個の材料の大きさは一般に数mm角の大きさであるが、近年では数十から数百 $\mu\text{m}$ の大きさ、厚さのものがより高性能であるといわれるようになってきている。すなわち、小型化、薄型化が熱電素子の高性能化につながるとされてきている。たとえば、電子情報通信学会論文誌C-II、Vol. J75-C-II、No. 8 pp. 416-424などにこの内容が掲載されている。さらに一つのモジュール内における素子対の数は高々数十対/ $\text{cm}^2$ 程度までであったが、これも多くすることが性能向上を図るうえで非常に重要な要素の一つとなってきている。とくに温度差を利用した発電では発生する起電力は素子数に比例するため、高い電圧を取り出すことを目的とするモジュールでは直列に並べる素子数を多くすることが望まれている。また、冷却素子や温度制御用の素子として熱電モジュールを用いる場合においても、直列に並べた素子の数が少ないと素子に流す電流が大きくなり、配線を太くしたり、電源を大きくする必要があった。このため、直列に素子を多く並べることが冷却素子として使う場合にも望まれていた。

【0006】 信頼性の面では、機械的強度の弱さに加え、熱電素子を冷却素子として使用する場合、冷却に伴う空気中からの水分の結露と素子に印加される数Vから数十Vの電圧による素子構成材料の腐食という問題点もあった。このような状況の中、数十 $\mu\text{m}$ から数mmの大きさ、厚さの熱電半導体材料を数多く、かつ、高密度で配列、配線、接合さらに基板への挟み込みを行うためには、従来のごとく、熱電半導体材料をチップに切断した後、一つ一つ並べて接合、挟み込みを行う方法では効率、信頼性、コスト面で大きな課題があるばかりではなく、数百 $\mu\text{m}$ の大きさになると製造すら困難であるという問題があった。また、機械的強度の低さと腐食に対する信頼性を保つため、素子製造後、樹脂等により熱電半導体材料を表面的に埋め込むなどの工夫がなされている

が、問題の根本的解決には至っていなかった。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】そこで本発明は、P型熱電半導体材料とN型熱電半導体材料が交互に樹脂等の絶縁物中に埋め込まれた板状または棒状の基体を作製したのち、その熱電半導体材料を金属等の導電性物質で配線することにより、上述の課題を解決する。

【0008】具体的にはまず、あらかじめ熱電素子として必要な厚さ（高さ）となるべき以上の厚さを有する板状あるいは棒状の熱電半導体材料をP型及びN型について、各々、所望の大きさを有する柱状に切断する。この際、熱電半導体材料は切断中、切断後を通じて固定された状態としておき、バラバラにならないようにする。このため、熱電半導体材料を完全に切断しないか、あるいは熱電半導体材料をワックス、接着剤、はんだ等により別の基体に接合しておく。つぎに、P型とN型熱電半導体材料の柱の先端がお互いの隙間に入るように交互に向かい合わせて配置する。この向かい合わせた熱電半導体材料の柱の隙間の一部または全部を樹脂、ガラス、セラミックス等の絶縁性の物質で充填し、硬化させるなどより固定・一体化する。この一体化したものを、柱に垂直方向に切断あるいは研磨することによってP型及びN型熱電半導体材料の端面をだす。切断時に別の基体を接合して、この基体を作製した場合、この基体を何らかの方法で取り去っておけばよい。なお、熱電半導体材料の柱を必要に応じて高くすることにより、樹脂等に埋め込まれた基体を柱に垂直な方向に切断することにより、複数枚の基体を作製することもできる。最後に、表面に現れたP型熱電半導体材料とN型熱電半導体材料を金属等の導電性材料により接続することによりPN接合を形成するが、この際、熱電半導体材料の保護あるいは基体の強度の向上を図るため絶縁性の基板で挟み込んで良い。

#### 【0009】

【作用】この方法によれば、数mm以下の大きさのチップに切断された熱電半導体材料を基板に配列せずに、まとめて配列・固定した状態で加工ができるので生産性が高まる。すなわち、P型とN型熱電半導体材料が板状または棒状の基体（以下、P型、N型およびP型とN型熱電半導体材料の板状または棒状の基体のことをウェハと呼ぶ）の中に規則正しく埋め込まれているので、熱電素子（熱電モジュール）として組み上げることが極めて容易となるのである。また、従来、作製が困難であった数百μmの大きさ、高さの熱電素子（熱電モジュール）の作製も可能となる。

【0010】一方、このようにして作製される熱電素子（熱電モジュール）は機械的強度が強く、耐食性に優れた樹脂、ガラス、セラミックスなどの絶縁性の物質により覆われているため、機械的強度が高くなると同時に結露や電解による腐食にたいしても強くなり、信頼性も従来のものと比べて格段に高くなる。

#### 【0011】

【実施例】以下、熱電半導体材料にBi-Te系統結熱電半導体材料を用い、熱電半導体材料の隙間にエポキシ樹脂を用いた例を実施例として本発明を説明する。図1～図3はP型およびN型熱電半導体材料がエポキシ樹脂に埋め込まれたウェハを作製するための工程の概略を示した図である。図4は図1～図3の工程によって作製されたウェハの表面に熱電半導体材料を電気的につないだ配線の概略を示した図である。また、図5は電気的に配線された熱電半導体材料を絶縁性基板に挟み込んで完成した熱電モジュールの概略図である。以下、図面に従って説明する。

【0012】図1（a）はBi-Te系統結熱電半導体材料ウェハ1を平坦なガラス板2にワックスで張り合わせたものの断面図を示している。この熱電半導体材料ウェハ1の厚さは2mm、大きさは20mm角とした。図1（b）は図1（a）の熱電半導体材料ウェハ1をシリコン半導体ウェハなどをチップ状に切断する時に用いられるダイシング装置を使ってガラス板2の表面までサイの目状に切断したものの断面図である。この切断は刃厚200μmのダイシングソーを用い作製される熱電半導体材料の柱の大きさが100μmになるように行った。すなわち、刃厚200μmで送りピッチを300μmとし、縦横に切断を行うことにより、100μm角で高さ2mmの熱電半導体材料の柱をガラス板2の上に作り上げた。図1（c）は柱状に切断されたP型熱電半導体材料3およびN型熱電半導体材料4を柱側を向かい合わせて固定したものを示した図である。熱電半導体材料の固定はガラス板2の外側からバネで行い、エポキシ樹脂5の充填は注射器を用いておこなった。

【0013】図2（d）は隙間にエポキシ樹脂5を充填し、硬化させたものの断面図である。次に、熱電半導体材料とワックスで接着されているガラス板2を熱を加えることにより軟化させ熱電半導体材料とエポキシ樹脂5からなる構造体から取り除いた。図2（e）はこの工程により作製された構造体の断面を示した図である。このようにして出来た構造体を回転刃（内周刃）を用いた切断機により切断し、さらに研磨することにより、厚さ0.4mmの図2（f）に示したエポキシ樹脂に埋め込まれた熱電半導体材料ウェハを作製した。図3（g）、（e）はそれぞれこの熱電半導体材料ウェハの断面と表面を表した図である。

【0014】このようにして作製された熱電半導体材料ウェハを必要な素子数となるようにダイシングソーにより切断する。次に、図4に示したような配線パターンとなるように銀ペーストを印刷し、乾燥・硬化した。なお、図4における実線で示した配線6は熱電半導体材料ウェハの表側の配線を示し、点線で示した配線7は裏側の配線を示している。図4に示した電気的な配線を施すことにより作製された基体だけでも熱電変換素子として

5

の機能を出現させることが出来るが、信頼性の点で不安が残っている。このため機械的強度や耐食性等の信頼性を向上するためにこの基体の両面に高熱伝導性のアルミナ基板（厚さ0.2mm）を張り合わせた。

【0015】図5は図4に示した基体に入出力用リード線8を取り付け、両面にアルミナ基板9をエポキシ系接着剤10により接着し完成した熱電モジュールの断面を示した図である。なお、エポキシ系接着剤10の厚みは熱電モジュールとして熱の伝導に影響を与えないと考えられる50μm以下の厚みになるようにコーティングして

【0016】以上のようにして作製した熱電モジュール（素子数：102対、モジュールの大きさ5mm×6mm、厚さ0.8mm）の発電性能はアルミナ基板10間の温度差（室温付近）3度で約90mVの出力があった。この出力電圧はモジュール作製に用いた材料であるBi-Te系焼結体のゼーベック係数（P型：200μV、N型：-190μV）から期待される出力である約120mVに近い値であり、発電モジュールとして十分要求を満たすものであった。この結果は冷却用の熱電モジュールとしても十分期待が持てる性能を有することを同時に示していることになる。

【0017】一方、冷却素子としての評価はアルミニウム製のヒートシンクを発熱面に取り付け、素子に1Vの電圧を印加し、温度30℃、湿度90%の環境下において行った。このとき、素子には約0.01Aの電流が流れ、冷却側の表面は数十秒で-5℃まで下がると同時に結露がはじまり、その後、ほぼ一定の温度を示した。この結果は冷却素子としての性能も充分に備えていることを示すものであったが、さらに、この評価条件で100時間経過した後も電極等に腐食等による素子の劣化は現れず、耐久性にも優れたものであることが示された。

【0018】

【発明の効果】以上、本発明の熱電素子（モジュール）は、熱電素子としての性能に加え、信頼性において極めて高いものである。また、本発明による熱電素子の作製方法を用いれば、小型、薄型でかつ素子対の密度が高い熱電モジュールを作製することができる。すなわち、理論的にも証明されてきている小型化、薄型化による熱電素子の性能向上を現実のものとするのできるのである。

【0019】このように優れた熱電素子（モジュール）が得られることにより、冷却素子としては冷蔵庫、冷凍庫、冷房機などの冷却装置として、また、冷却により生じる結露現象を利用した除湿器などへの適用がある。また、温度差発電については、一般的な使い方に加え、小型で素子対を多くすることができるという特質が活かせる小温度差における発電が有効である。例えば、4000素子対程度を直列とすることにより、1V/℃程度の出力をとることができるので、体温と外気との間にでき

6

る微少な温度差を利用して種々の低電圧で動作する電気部品だけでなく昇圧回路を介することによりさらに多種類の電気、電子部品、及び、これらを利用した機器を動作することが可能となる。本発明による熱電素子の製造方法によれば、実施例に挙げた密度で作製すれば、20mm角程度の大きさの中にこの数の素子対を納めることができ、腕時計などをはじめとする小型の携帯機器への応用や機器の大幅な小型化が図れる。

【0020】なお、実施例では熱電半導体材料の隙間に充填する材料としてエポキシ樹脂を選択した例について記したが、熱電素子として使用する環境に応じて、この材料を変えることにより、その用途が広がることは言うまでもないが、この材料には極力熱伝導率の低いものを選ぶことが望まれる。また、実施例では、熱電半導体材料をエポキシ樹脂に埋め込んだ後、複数枚に切断、研磨したが、必要に応じて1枚となるようにしてもよい。さらに、配線された熱電素子をアルミナ基板で挟み込んだが、これも必要に応じて、そのまま使うことも可能であり、あるいは接続すべき機器に直接的に接着・接合してもよい。また、配線はエポキシ樹脂に埋め込まれた熱電半導体材料に直接銀ペーストを印刷することにより作製したが、後で接着したアルミナ基板上に配線を形成したものと電氣的に接合して、張り合わせても良い。

【図面の簡単な説明】

【図1】P型およびN型熱電半導体材料がエポキシ樹脂中に埋め込まれたウェハーを作製するための工程の概略を示した図である。

【図2】P型およびN型熱電半導体材料がエポキシ樹脂中に埋め込まれたウェハーを作製するための工程の概略を示した図である。

【図3】P型およびN型熱電半導体材料がエポキシ樹脂中に埋め込まれたウェハーを作製するための工程の概略を示した図である。

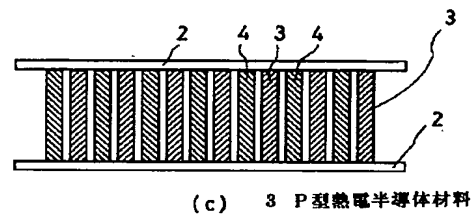
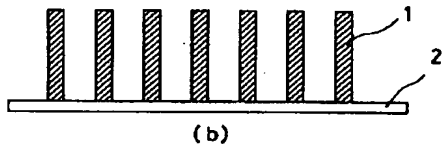
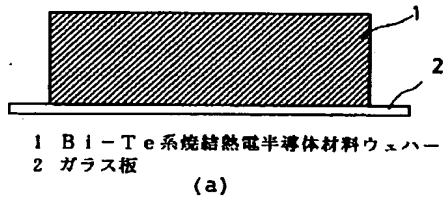
【図4】図1～図3に示した工程により作製されたウェハー表面に形成された熱電半導体材料を電氣的に接続するための配線の概略を示す図である。

【図5】完成した熱電モジュールの概略を示す図である。

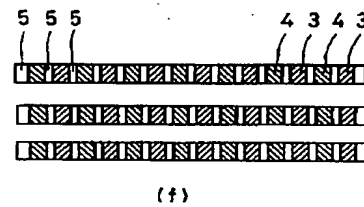
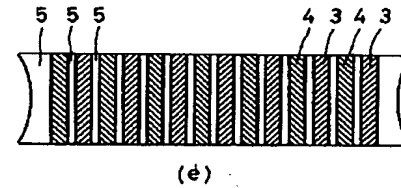
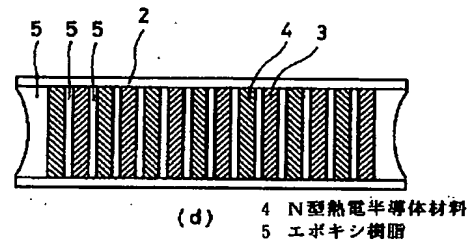
【符号の説明】

- 1 Bi-Te系焼結熱電半導体材料ウェハー
- 2 ガラス板
- 3 P型熱電半導体材料
- 4 N型熱電半導体材料
- 5 エポキシ樹脂
- 6 表側配線
- 7 裏側配線
- 8 入出力用リード線
- 9 アルミナ基板
- 10 エポキシ系接着剤

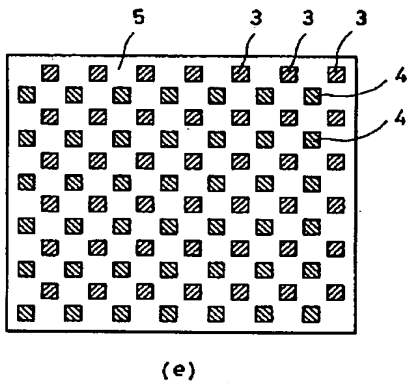
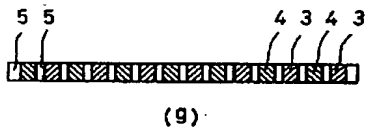
【図1】



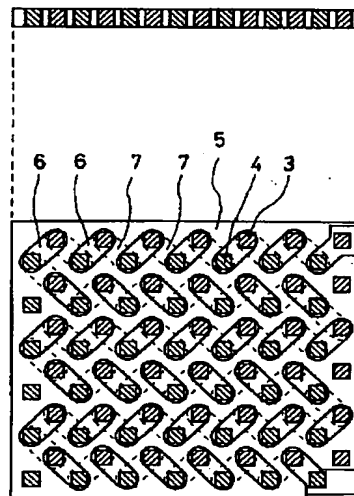
【図2】



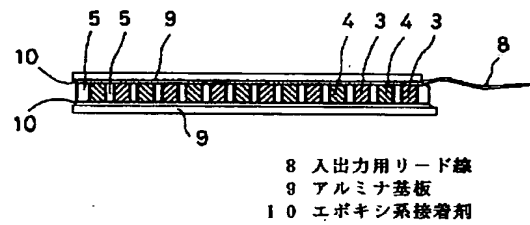
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 岡野 宏

東京都江東区亀戸6丁目31番1号 セイコ  
一電子工業株式会社内

(72)発明者 根本 裕彦

東京都江東区亀戸6丁目31番1号 セイコ  
一電子工業株式会社内